# UNTERSUCHUNGEN

ÜBER DIE

# COLORIMETRISCHE BESTIMMUNG

DES

# MUTTERKORNS.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN MEDIZINISCHEN FAKULTÄT

DER

**KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG**

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

**BURKHARD HERRMANN**

AUS STEINFELD.

ACAD. LUDOVIC. BIBL.

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1901.

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät
der Universität Würzburg.

Referent: **Herr Geheimrat Prof. Dr. v. Rindfleisch.**

Seinem lieben Vater

sowie

Andenken seiner theuren Mutter

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549807_0255

## I. Darstellung der gebräuchlichsten Methoden zum Nachweis des Mutterkorns.

Der in sehr grossen Quantitäten im Mutterkorn enthaltene Farbstoff dient seit langer Zeit zum Nachweis dieses gesundsschädlichen Stoffes im Mehl, resp. im Brot. In neuerer Zeit ist eine andere Methode in Anwendung gekommen, die Bestimmung des Mutterkorns mit dem Mikroskop, welche Methode, wie es scheint mit gutem Erfolg, der chemischen den Rang streitig zu machen sucht. Insbesondere *Max Gruber* ist es gewesen, welcher in einer längeren Abhandlung der mikroskopischen Bestimmung stark das Wort redet und derselben durch eine Reihe von Versuchen gegenüber der chemischen eine kräftige Stütze verschafft hat. Indes steht doch immer noch die Mehrzahl der Forscher auf dem Standpunkt des colorimetrischen Nachweises. Auch Herr Professor Dr. *K. B. Lehmann* gibt in der ersten Auflage seines Buches; „Die Methoden der prakt. Hygiene“, dieser Methode den Vorzug. Spätere Versuche mit Mutterkorn führten ihn jedoch zu einer andern Ansicht, und in der 2. Auflage seines eben erwähnten Werkes, sagt er auf S. 422, wo er vom Mutterkorn-

nachweis im Mehl handelt, Folgendes: „Ich habe mich überzeugt, dass verschieden farbstoffreiches Mutterkorn existiert. Jedenfalls bleicht Mutterkorn stark beim Aufbewahren im Licht“. Diese Beobachtungen führten ihn zu der Schlussfolgerung: „Einer colorimetrischen Bestimmung erwachsen daraus Bedenken“. Da es sich nun um eine vielangewandte Methode handelt, andererseits die Mutterkornbestimmung im Mehl resp. Brot eine grosse praktische Bedeutung hat, so veranlasste mich Herr Prof. *Lehmann*, neue Versuche über Mutterkorn anzustellen, die insbesondere die Frage entscheiden sollten, ob man in Zukunft berechtigt sei, ohne in schwere Irrtümer zu verfallen, aus der Menge des aus einer Mehlsorte extrahierten Farbstoffs auf den Procent-Gehalt dieses Mehls an Mutterkorn einen bestimmten Schluss zu ziehen und inwieweit all die diesen Untersuchungen zu Grunde gelegte Annahme von dem gleichen Farbstoffgehalt verschiedener Mutterkornsorten einer Einschränkung bedarf.

Auf den Rath des Herrn Prof. Dr. *Lehmann* stellte ich meine ersten Farbstoffextraktionsversuche nach der von *E. Hoffmann* angegebenen Methode an, die fast allgemein für die empfindlichste gehalten wird: Ich übergoss $^1/_2$ g fein pulverisierten Mutterkorns mit 20 ccm Aether und 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), liess 6 Stunden macerieren, schüttelte von Zeit zu Zeit kräftig um, und goss nach 6 Stunden die nicht sehr intensiv roth gefärbte Aetherlösung ab, schüttete frischen (angesäuerten) Aether zu einem 2. Auszug zu, da ich keine Garantie hatte, dass die Extraktion beendet sei, zumal das Mutterkorn noch recht dunkel gefärbt aussah. Den ersten Auszug filtrierte ich und stellte ihn

einstweilen dunkel. Nach weiteren 6 Stunden konnte ich eine nicht unbeträchtliche Farbstoffmenge von dem 2. Ansatz abgiessen, nicht viel weniger als das erste mal. Ich filtrierte wieder ab, goss das Filtrat zum ersten, und setzte die Probe zum dritten mal mit neuem Aether an. Nach weiteren 6 Stunden war der Aether nur noch minimal gefärbt. Ich schüttelte noch einmal kräftig um, und filtrierte diese Lösung zu den beiden ersten. Offenbar hatte ich nun die durch Aether extrahierbare Farbstoffmenge; keinen Anhaltspunkt hatte ich indes für die Annahme, dass ich den gesammten in dem $^1/_2$ g Mutterkorn enthaltenen Farbstoff ausgezogen hatte. Ich fällte jetzt durch einige Tropfen einer kalt gesättigten Natriumbicarbonatlösung den Farbstoff aus dem Aether aus, und erhielt ihn nun in alkalischer Lösung in dem bekannten dunkel-blau-violetten Farbenton. Den darüber stehenden Aether goss ich ab und liess die violette Lösung, dem Tageslicht ausgesetzt, stehen. Ich hatte einen Einfluss des Lichtes auf meinen Farbstoff erwartet — indes war ich doch höchst erstaunt, schon nach Verlauf von einer halben Stunde den schönen violetten Farbstoff in einen schmutzig gelbbraunen verwandelt zu sehen. Da über die Einwirkung des Lichts auf den Farbstoff weiter unten in einem besonderen Abschnitt gehandelt werden wird, will ich hier nicht näher darauf eingehen. Ich wiederholte nun meinen ersten Versuch an einer andern Mutterkornsorte ganz in derselben Weise. Zum Vergleich setzte ich eine zweite Probe an mit einem Mutterkorn anderer Herkunft. Zu jeder von beiden Proben setzte ich eine ganz identische als Controlprobe.

Nach 6 stündigem Macerieren schüttelte ich um und verglich nun meine 4 Proben mit einander: die Controlproben hatten in beiden Fällen so ziemlich gleiche Farbe, indes wiesen die 2 verschiedenen Mutterkornsorten ganz beträchtliche Farbendifferenzen auf (bezüglich der Intensität). Ich schätzte die eine Lösung um ein Drittel dunkler gefärbt als die andere. Es wurde ganz wie beim 1. Versuch weiter extrahiert, und am Schlusse war das Resultat dieses, dass thatsächlich die beiden Flüssigkeiten eine Farbenintensität aufwiesen, die sich ungefähr wie 2:3 verhielt. Nun aber sogleich den Schluss zu ziehen, beide Mutterkornsorten enthielten eine verschiedene Farbstoffmenge hielt ich mich nicht für berechtigt, da ich ja nicht wusste, ob ich allen Farbstoff durch den Aether herausbekommen hatte. Es war nicht ausgeschlossen, dass die eine Probe, aus irgend welchem Grunde, z. B. durch stärkeren Fettgehalt, dem Einfluss des sauern Aethers weniger zugänglich war, als die andere. So viel war klar: die Sache verdiente weiter geprüft zu werden. Da ich jedoch mit der Methode noch nicht im Reinen war, so stellte ich einstweilen keine neuen Versuche an, sondern wiederholte den letzten — benutzte aber diesmal den Aether-Extraktionsapparat. Der Erfolg war ein ganz auffallend schlechter. Nach 24 Stunden hatte ich noch nicht so viel Farbstoff als ich beim ersten Versuch durch Macerieren und Schütteln in 6 Stunden erhalten hatte.

Als dritte Probe stellte ich die von *A. Vogel* beschriebene an. Ich übergoss ½ g desselben Mutterkorns, mit dem ich zuvor die Aetherextraktionsprobe angestellt hatte, mit sog. Vogel'schem Alkohol (100 ccm 70% Alkohol mit 5 ccm Salzsäure) und war überrascht durch

die Schnelligkeit, mit der sich der Alkohol färbte. Ich musste mich bald überzeugen, dass die vorher gemachte Aetherextraktion nichts weniger als vollständig war. Der Alkohol hatte schon in einer halben Stunde mehr Farbstoff aufgenommen, als der Aether nach 24 Stunden. Die bis jetzt gefundenen Resultate schienen mir interessant und wichtig genug, um in einem eigens angestellten Vergleichsversuch eingehender beleuchtet zu werden. Ich stellte also mit aller Sorgfalt den im 2. Abschnitt meiner Arbeit beschriebenen Versuch an, um mich von der Schnelligkeit und Vollständigkeit der Extraktions-Methode einerseits mit sauerem Aether, andererseits mit Vogel'schem Alkohol genau zu überzeugen.

### I. Vergleich der Extraktionsmethode durch sauern Aether mit der durch sauern Alkohol.

Ich wählte für diesen Versuch eine bestimmte Mutterkornsorte aus, pulverisierte eine grössere Menge (ca. 150 g), um eine gute Durchschnittsprobe zu haben, und bediente mich dieser Sorte auch bei den weiter unten beschriebenen Experimenten unter der Benennung „Normal-Mutterkorn". — Ich setzte zu gleicher Zeit eine Aether- und eine Alkohol-Extractions-Probe an, zu jeder eine Controlprobe. Ich beschreibe sie hier nach einander, zunächst die

Aetherextraktionsprobe:

a) ½ g des Normalmutterkorns wurde in einem weiten Reagensglas mit 20 ccm Aether und 15 Tropfen Schwefelsäure übergossen, und die Flüssigkeit mehrmals kräftig umgeschüttelt. Dabei trat keinerlei Verfärbung des Aethers ein. Es wurde von Zeit zu Zeit umgeschüttelt

und dann stehen gelassen. Nach 2 Stunden war der Aether blassroth gefärbt. Ich goss ihn ab, filtrierte ihn, stellte ihn dunkel, setzte neuen Aether zu und liess weitere 6 Stunden macerieren.

b) Jetzt wurde wieder kräftig umgeschüttelt. Der innerhalb der letzten 6 Stunden gelieferte Farbstoff war ungefähr 4 mal so viel wie der zuerst gewonnene. Er wurde filtriert, zum 1. Filtrat geschüttet.

c) Ich setzte wieder neuen Aether zu und liess über Nacht stehen. Am nächsten Morgen erhielt ich nur minimale Farbstoffquantitäten. Um ganz sicher zu sein, dass die Aetherextraktion beendet war, setzte ich zum 4. Mal neuen Aether zu, der nach 6 Stunden nur Spuren von Farbstoff enthielt, die im Vergleich zu dem schon gewonnenen als bedeutungslos vernachlässigt wurden.

d) Alles bis jetzt Gewonnene wurde, filtriert, zusammengegossen. Es waren ungefähr 50 ccm Aether verbraucht worden, die ich auf 60 ccm ergänzte. In dieser Verdünnung wurde dann eine genaue, quantitative Vergleichung mit der Alkoholextraktionsflüssigkeit vorgenommen, die nachher beschrieben werden soll. Hier zuvor die Details der Alkoholextraktionsprobe.

### Alkoholextraktions-Probe.

a) ½ g Normal-Mutterkorn wurde mit 20 ccm *Vogel*'schem Alkohol kalt übergossen und ungefähr 5 Minuten lang kräftig geschüttelt. Schon jetzt erschien eine nicht unbedeutende Färbung der Flüssigkeit. Gleich der Aetherprobe wurde auch hier von Zeit zu Zeit gut umgeschüttelt, wobei zusehends immer mehr Farbstoff in den Alkohol überging; dann stehen gelassen.

b) Nach 6 Stunden war der Auszug ungefähr 6 mal so stark gefärbt wie der entsprechende Aetherextrakt. Der Alkohol wurde abfiltriert und neuer zugegossen.

c) Nach weiteren 6 Stunden war bedeutend weniger Farbstoff vorhanden als das erste mal (ca $^1/_{10}$). Es hatte diesmal der Aether mindestens 3 mal so viel extrahiert. Es wurde noch eine Zeitlang stark geschüttelt, dann wieder abfiltriert. Über Nacht blieb die Probe stehen, am nächsten Morgen war

d) der Alkohol so gut wie farblos.

Sämmtliche Auszüge wurden jetzt mit einander vereinigt und auf 60 ccm ergänzt.

Meiner Schätzung nach hatte der Aether nicht viel mehr als die Hälfte des durch Alkohol gewonnenen Farbstoffes extrahiert.

Ich nahm nun eine genaue quantitative Vergleichung beider Farbstofflösungen vor. Je 20 ccm wurden in gleich grossen, gleich weiten Reagensgläsern mit einander verglichen. —

Das Resultat der Vergleichung war:

Ich konnte die alkoholische Lösung um $^1/_3$ verdünnen, um die Farbenintensität des Aetherextrakts zu erhalten.

Der ganze Versuch wurde an einer zweiten Mutterkornsorte wiederholt; es wurden im ganzen wieder 4 Proben angesetzt. Das Resultat deckte sich mit dem des eben beschriebenen Versuches nahezu vollkommen.

Nach der detailierten Schilderung der gemachten Versuche ist über den Werth beider Extraktionsmethoden in Bezug auf Vollständigkeit und Schnelligkeit wenig mehr hinzu zufügen. Für die Aetherextraktionsmethode bleibt der Vorzug bestehen, dass der Farbstoff aus dem

Aether ausgefällt in violetter Färbung in die Natriumbikarbonatlösung übergeht, wodurch ein für allemal der Nachweis erbracht ist, dass die Rothfärbung des Aethers von Nichts anderem als vom Mutterkorn herrührt. Denn auch andere Getreideverunreinigungen, wie Wicken und Kornraden färben den Aether ganz ähnlich roth wie das Mutterkorn, indess kann dieser Farbstoff nicht durch Natriumbikarbonat aus dem Aether ausgefällt werden. Dieser Prozess bildet also ein- für allemal ein sicheres Kriterium für die Natur des Farbstoffes. Die Methode ist also sehr brauchbar, wo es sich um den qualitativen Nachweis des Mutterkorns handelt, wo indes eine genaue quantitative Feststellung in Frage kommt, lässt sie vollständig im Stich.

Ein so erfreuliches Resultat andererseits die Alkohol-Extraktions-Methode gegenüber der Aetherprobe geliefert hatte, so war doch auch sie eine keineswegs genügende. Denn dasselbe Mutterkorn, das durch kräftiges Schütteln nach langem Macerieren keine Spur Farbstoff mehr geliefert hatte, förderte beim Kochen mit *Vogel*'schem Alkohol eine nicht unbedeutende Menge zu Tage. Ungefähr $^1/_5$ der Gesammtmenge wurde auf diese Weise noch dazu gewonnen.

Ziehen wir den Schluss aus den bis jetzt gemachten Untersuchungen, so ist Eines ohne Weiteres klar: Der durch Aether und Schwefelsäure ausgezogene Farbstoff ist unter allen Umständen unvollständig, diese Methode ist also bei allen einigermassen genauen quantitativen Mutterkornbestimmungen zu verwerfen. Am besten hat sich bewährt das Kochen mit heissem (saueren) Alkohol. In den nun folgenden Versuchen im dritten Abschnitt dieser Arbeit wurde ausschliesslich

die zuletzt erwähnte Methode angewendet, da sie an Schnelligkeit, und, wie man wohl behaupten darf, an Vollständigkeit nichts zu wünschen übrig lässt. 1/2 stündiges Kochen, abermaliges Nachfüllen neuen Alkohols fördern den gesammten Farbstoff in schöner klarer Lösung in der allereinfachsten Weise zu Tage.

Nachdem ich den in diesem Abschnitt geschilderten Vergleichsversuch angestellt und die Schlussforderungen daraus gezogen hatte, kamen Herrn Prof. *Lehmann* Bedenken, ob denn aller durch Alkohol ausgezogener Farbstoff mit dem durch Aether gelösten identisch sei, ob mit anderen Worten die beiden Farbstofflösungen nur quantitiv verschieden seien. Es wäre, meinte er, zu denken, dass im Mutterkorn zwei verschieden geartete und an verschiedene Bestandtheile gebundene Farbstoffe enthalten seien, von denen der eine durch Aether sowohl wie durch Alkohol frei gemacht würde, der andere dagegen dem Aether unzugänglich sei, indes er durch den Alkohol extrahiert werde. Der erstere wäre dann der durch Natriumkarbonat auszufällende, dem zweiten mangelt diese Eigenschaft. Mir schien dies von vorneherein unwahrscheinlich; denn der Farbenton der alkoholischen Lösung war derselbe wie der der ätherischen — hell-fleischroth mit einem leichten Stich ins Violette — und ich brauchte nur die Alkohollösung entsprechend zu verdünnen, um eine in Intensität und Nuancierung der ätherischen vollkommen identische Flüssigkeit zu erhalten. Um indes die Sache zur vollen Evidenz zu bringen, stellte ich den oben beschriebenen Versuch noch einmal an und verfuhr dabei so:

Ich extrahierte von je 1/2 g meines „Normal-Mutterkorns“ den Farbstoff einmal mit Aether — einmal mit

Alkohol — bis beide Extrakte erschöpft waren. Den Alkohol verjagte ich bei der 2. Lösung und führte den Farbstoff dann in saueren Aether über. Dabei stiess ich, da ich in einer Porzellanschale im Wasserbad verdampfte, auf eine Schwierigkeit. Ich konnte nicht den Alkohol bis auf den letzten Rest verdampfen, sonst ging mir in dieser concentrierten Lösung bei weiterem Erhitzen der Farbstoff zu grunde, indem er sich in einen dunkelbraunen, schmutzig verfarbten, verwandelte. Ich verzichtete also darauf, den Alkohol vollständig zu verdampfen, sondern goss bereits den Aether zu, nachdem noch etwa $^1/_2$ ccm Alkohol (resp. Salzsäuere, die dem Alkohol zugesetzt war) vorhanden war. Der grösste Theil des Farbstoffes nahm nun sofort der Aether an sich, eine kleine Menge blieb noch am Boden des Gefässes in seiner ursprünglichen Lösung sitzen. Ich goss den oben stehenden gefärbten Aether ab, und setzte einige Tropfen der gesättigten Natriumkarbonat-Lösung zu. Aller Farbstoff verliess den Aether, und erschien am Boden des Gefässes schön blau gefärbt in der Natriumbikarbonatlösung.

Jetzt fällte ich auch den von Anfang an durch Aether gelösten Farbstoff meiner 1. Probe, indem ich genau 20 Tropfen der Bikarbonatlösung zusetzte, wie bei Lösung 1 und verglich nun beide mit einander. Die durch Alkohol-Extraktion gewonnene Lösung enthielt mehr als das Doppelte an blauem Farbstoff wie die durch Aether erhaltene.

Ich stellte des Weiteren folgenden Versuch an:

$^1/_2$ g meines „Normal-Mutterkorns“ erschöpfte ich mit Aether. Das zurückgebliebene Mutterkorn kochte ich mit Alkohol und erhielt noch 2 mal so viel Farb-

stoff. Diesen letzteren befreite ich wieder, wie eben geschildert vom Alkohol (bis auf einen kleinen Rest), führte ihn in den Aether über und fällte ihn hieraus mit Natriumbikarbonat aus. Ich erhielt hiedurch ca. $1^1/_2$ mal so viel blauen Farbstoff wie beim 1. Aetherauszug.

Eins frappierte mich bei diesen letzteren Versuchen. Nicht der mit Alkohol extrahierte, dann in Aether und schliesslich in alkalische Lösung übergeführte Farbstoff war so sehr gegen das Licht empfindlich, als vielmehr der gleich anfangs durch Aether gewonnene. Schon nach $^1/_4$ stündigem Stehen bei diffusem Tageslicht hatte derselbe seinen rötlich-violetten Charakter vollständig verloren und war in einen schmutzig gelbbraunen übergegangen.

Diese Versuche schienen mir hinreichend zur Stütze der Behauptung zu sein, dass die beiden Farbstoffe, sowohl der durch saueren Alkohol, wie der durch angesäuerten Aether gewonnene nur hinsichtlich ihrer Quantität verschieden seien, dass für qualitative Unterschiede in der Zusammensetzung kein Anhaltspunkt gegeben sei. Trotzdem glaube ich, dass sich der aus Mutterkorn dargestellte Farbstoff aus mindestens 2 wesentlich verschiedenen Bestandtheilen zusammensetzt, von denen (in sauerer Lösung) der eine roth, der andere bläulich-violett sich darstellt.

## III. Vergleich des Farbstoffgehalts von 9 verschiedenen Mutterkornsorten.

Neun Mutterkornsorten verschiedener Provenienz wurden mit einander auf ihren Farbstoffgehalt verglichen. Zu dem Zwecke wurden je 2 Proben einer jeden Sorte

(1/2 g fein pulverisierten Mutterkorns) nach der oben angegebenen Methode (*Vogel*) mit sauerem Alkohol gekocht, abfiltriert und so lange neuer Alkohol zugegossen, bis keine Färbung mehr eintrat. Es wurden auf diese Weise ca 50 ccm Flüssigkeit verbraucht. Jede Probe wurde dann auf 60 ccm aufgefüllt und in dieser Verdünnung die einzelnen Lösungen mit einander verglichen sowohl die Parallelproben jeder Sorte unter sich (zur Controle), wobei sich herausstellte, dass Probe a) und b) jeweils identisch waren, als auch alle 8 unter einander. Von einer Reinigung des Extraktes wurde abgesehen, da nach dem Filtrieren eine ziemlich klare Flüssigkeit erhalten wurde. Die am hellsten gefärbte Lösung wurde als Vergleichsprobe benutzt. (In der Bezeichnung die Probe I.). Von dieser Vergleichsprobe wurden 20 ccm in ein Reagensglas von gleichmässigem Kaliber gefüllt, und auf diese 20 ccm alle übrigen Proben bezogen. Es waren da z. B. von einer Probe nur 12 ccm Farbstofflösung nötig, um mit 5 ccm farblosem Alkohol auf 20 ccm ergänzt den Farbenton der Probe I zu liefern. In dieser Weise wurden alle Proben solange mit Alkohol verdünnt, bis sie mit der Vergleichsprobe (I.) identisch waren. Aus der jeweils gebrauchten Menge der Farbstofflösung, resp. des noch nötigen Alkohols, wurde der Grad der Farbenintensität berechnet.

Diese mit der grössten Sorgfalt angestellte Vergleichung ergab:

3 Proben waren ungefähr doppelt so stark gefärbt als Probe I, zwei waren um 1/3 stärker gefärbt, drei waren mit ihr nahezu identisch.

Im Einzelnen verhielten sich die Proben folgendermassen:

Es gelangten zur Untersuchung, Mutterkorn:

1. Vom Kaufmann Geiger a) in Würzburg
2. Von der Engelapotheke „ „
3. „ „ Kronenapotheke „ „
4. „ „ Einhornapotheke 1. „ „
5. „ „ Einhornapotheke 2. „ „
6. Vom Kaufmann Geiger b) „ „
7. Vom Kaufmann Morelli „ „
8. „ „ Hofapotheke „ „
9. Vom Kaufmann Ebert & Jakobi in Würzburg

No. 1 vom Kaufmann Geiger wurde als Vergleichsprobe (Probe I) benutzt.

Es waren auf diese bezogen:

Probe 2 . . . 1.8 mal
„ 3 . . . 1.8 mal
„ 4 . . . 1.3 mal
„ 5 . . . 1.4 mal
„ 6 . . . 1.6 mal
„ 7 . . . 1.2 mal
„ 8 . . . 1.8 mal
„ 9 . . . 1.4 mal

so stark gefärbt als Probe I.

Was lehren nun diese Zahlen? Sie sprechen klar und deutlich aus, dass der Farbstoffgehalt verschiedener Mutterkornsorten ganz beträchtliche Unterschiede aufweist. Woher kommt aber dieser Unterschied und was folgt daraus für die colorimetrische Mutterkornbestimmung in Brot und Mehl? Weiter unten wird gezeigt werden, dass einen nicht unerheblichen Einfluss auf den Farbstoff das Licht ausübt.

Dagegen scheint die ausschlaggebende Ursache für diese merkwürdige Erscheinung nichts anderes zu sein,

als was Herr Prof. *Lehmann* mir gegenüber beim Beginne meiner Untersuchungen als wahrscheinlichste Vermuthung mittheilte, nämlich die verschiedene Korngrösse bei den einzelnen Sorten. Es wurden sämmtliche 9 Proben nach diesem Gesichtspunkte hin einer Betrachtung unterzogen und da zeigte sich in der That, dass die am hellsten gefärbte Lösung von einer Sorte geliefert wurde, die der grossen Mehrzahl nach aus 1—1½ cm langen, 3—4 mm dicken Körnern bestand, während z. B. Probe 2 aus kleinen, höchstens halb so grossen, bedeutend dünnern Körnern sich zusammensetzte. Da nun bekanntermassen der Farbstoff in der äussersten Schicht der Körner sitzt, während das Innere so gut wie ungefärbt ist, so ist ohne weiteres klar, dass 1 g der kleinen Körner eine weit grössere Farbstoffmenge liefern muss als 1 g Körner von doppeltem Umfang, da ja ersterer Oberfläche bedeutend grösser ist als die der grossen Körner. Von den grossen Körnern gingen auf 1 g 5—6, von den kleinen ca 30. Der Vollständigkeit halber suchte ich mir die allerkleinsten Körner, sodann die allergrössten heraus, und bestimmte den Farbstoffgehalt. Der Unterschied war enorm. Mehr als das Doppelte betrug der Farbstoff aus den kleinen gegenüber den grossen.

Meine in diesem Abschnitte beschriebenen Versuche lehren nun Folgendes:

Aus der Menge des aus einer Mutterkornsorte gelieferten Farbstoffes auf die Quantität des Mutterkorns zu schliessen, geht ein für allemal nicht an. Man hat bei einer colorimetrischen Untersuchung einer Mehlsorte — um die Sache auf die Praxis zu übertragen — niemals eine Garantie der Richtigkeit des Ergebnisses,

hinsichtlich der Quantität. Dagegen bleibt für den qualitativen Nachweis von Mutterkorn in Mehl, wie weiter unten noch ausführlich beschrieben werden wird, die Extraktion des so charakteristischen Farbstoffes ein äusserst zuverlässiges Kriterium — man darf sich nur nie verleiten lassen, den Farbstoff zum quantitativen Nachweis benützen zu wollen.

## IV. Einfluss des Lichtes auf den Farbstoff.

Bereits Eingangs wurde erwähnt, dass der in alkalischer Lösung blau gewordene Farbstoff äusserst empfindlich gegen das Tageslicht ist. Führt man den so veränderten Farbstoff wieder in den Aether über, so erhält man nicht mehr den schönen rothen Farbenton, sondern einen schmutzig gelbbraunen. Viel weniger leicht zersetzt sich der Farbstoff in sauerer Reaktion, sei es in Aether, sei es in Alkohol. Indes ist immerhin eine Abnahme der Intensität der Färbung zu konstatieren — die Qualität erleidet in diesen Lösungen keine namenswerthen Veränderungen.

Dagegen stellte mir Herr Prof. *Lehmann* aus seiner Sammlung eine Probe alten Mutterkorns (es war circa 15 Jahre alt) zur Verfügung, das in den oberflächlichen Schichten, wo es vom Lichte erreicht wurde, ganz gebleicht war, so dass es wie weisser Pfeffer aussah — (die Probe war gemahlen in einem Glas aufbewahrt). Ich extrahierte mit heissem Alkohol und fand nicht nur einen bedeutend geringeren Farbstoffgehalt als bei allen meinen Proben, sondern der Farbstoff war auch nicht mehr roth mit einem Stich ins Blaue, sondern gelblich braun.

Um nun nach dieser Richtung hin etwas genauere, quantitative Resultate zu bekommen, nahm ich 1/2 g meines Normal-Mutterkorns (gemahlen), breitete es flach auf einer breiten Platte aus, stülpte eine Glasglocke darüber und setzte dasselbe 3 Wochen lang dem Tageslicht aus. Nun stellte ich mir aus 1/2 g unversehrten Normalmutterkorns eine Lösung her, um mit ihr die aus dem belichteten erhaltene zu vergleichen. Nebenbei sei erwähnt, dass das dem Licht ausgesetzt gewesene Mutterkorn einen eigenthümlichen, wanzenartigen Geruch angenommen hatte. Ich extrahierte den Farbstoff daraus mit kochendem Vogel'schem Alkohol (wobei der unangenehme Geruch noch intensiver wurde), und erhielt als Zeichen der Zersetzung an Stelle eines schön fleischrothen Farbstoffs einen höchst unschönen, gelblich braunen. Gegen den Auszug aus dem unveränderten Normal-Mutterkorn betrachtet, schien letzterer doppelt so stark gefärbt als der der belichteten Probe, indes war es unmöglich ein genaues quantitatives Verhältnis der Farbenintensitäten dieser beiden qualitativ so sehr verschiedenen Lösungen anzugeben. Ich musste mich damit begnügen, konstatiert zu haben, dass durch die längere Belichtung der Farbstoff in hervorragender Weise verändert, resp. zerstört wurde.

## V. Einfluss des Milben.

Herr Prof. *Lehmann* brachte mir eine Sorte Mutterkorn aus der Sammlung des hygien. Instituts in Würzburg, die in den unteren Schichten des Glases, darin sie aufbewahrt war, anstatt der Körner eine ganz fein pulverisierte schwarzbraune Masse enthielt, die eigenthümlich unangenehm roch und offenbar zersetztes

Mutterkorn war. Wir fahndeten nach dem Urheber der Veränderung und entdeckten als solchen ein kleines, weisses Thierchen, das mit blossem Auge noch eben sichtbar war, und das wir unter dem Mikroskop als eine Milbe ansprachen. Ich habe seitdem bei vielen Mutterkornsorten, die etwas älter waren, diese Milben vorgefunden, die ihr Zerstörungswerk an diesen merkwürdigen Gebilden ausübten. Offenbar zerstörten diese Milben das ganze Korn- mitsamt dem Farbstoff. So wenigstens erwartete ich. Und die vollständig in einen feinpulverigen Detritus verwandelten Körner liefern denn auch in der That keine Spur mehr von einem Farbstoff. Die theilweise veränderten, angenagten, dagegen haben noch nicht allen Farbstoff verloren.

## VI. Bestimmung des Mutterkornfarbstoffes im Mehl.

Es ist ohne Weiteres einleuchtend, dass sich zur Bestimmung des Mutterkorns im Mehl die Extraktion mit Alkohol und Salzsäuere am besten eignet, da ja diese Methode am erschöpfendsten den aus dem Mutterkorn zu gewinnenden Farbstoff auszieht. Ich stellte zahlreiche Versuche an mit Mehl, dem ich bestimmte Mengen fein gemahlenen Mutterkorns zugesetzt hatte, um mich zu vergewissern, wieviel von dem in den einzelnen Proben enthaltenen Farbstoff aus dem Mehl-Mutterkorngemisch zu isolieren seien; denn dass ich aus einem Mehl, dem ich $^1/_2$ g pulverisierten Mutterkorns zugesetzt hatte, ebenso viel Farbstoff gewinnen würde, wie ich aus dem $^1/_2$ g Mutterkorn ohne Zusatz von Mehl erhielt, durfte ich von vorneherein für ausgeschlossen halten. Alle Mehlproben, die ich mit M. K. versetzte, kochte ich zunächst mit absolutem Alkohol,

um den im Mehl in ziemlicher Menge (zumal im Roggenmehl) enthaltenen gelben Farbstoff zu entfernen. Ich kochte und goss wieder ab, so lange bis der Alkohol farblos blieb. Dann schüttete ich Vogel'schen Alkohol zu und nun begann der Farbstoff des Mutterkorns, den der absolute Alkohol unberührt liess, sich zu lösen. Die teigige Masse begann sich roth zu färben. Wenn ich zu 20 g Mehl 0.1 g Mutterkorn setzte, so war noch deutlich die röthliche Färbung zu erkennen. Es bedurfte allerdings hiezu des Kochens in einem grösseren Glaskolben, mit genügendem Alkohol, um die in das Mehl eingehüllten Mutterkornpartikelchen dem Angriff des saueren Alkohols zugänglich zu machen. Es waren also 0.5 % Mutterkorn noch gut nachweisbar. Bei 0.8 % wurde die Färbung beträchtlich deutlicher, von 1 % an war eine sehr eklatante Rothfärbung des Mehls zu sehen.

Um mich zu überzeugen, wieviel von dem Farbstoff aus dem Mehl nicht zu isolieren sei, setzte ich zu 20 g Roggenmehl 0.5 g Mutterkorn, kochte mit absolutem, dann mit Vogel'schem Alkohol, goss die Flüssigkeit ab, und verglich damit eine Lösung, die ich aus 0,5 g Mutterkorn ohne Mehlzusatz erhalten hatte. Ich musste zuvor allerdings durch öfteres Filtrieren der stark getrübten Mehlextraktlösung diese soweit klar machen, dass eine erfolgreiche Vergleichung mit der sehr klaren alkoholischen Flüssigkeit des reinen Extrakts vorgenommen werden konnte. Ich erhielt als Resultat, dass $^1/_4$ des im Mehl vorhandenen Farbstoffes mit dieser Methode nicht zu isolieren war, woraus folgt, dass man bei Beurtheilung von Mehlsorten, bei denen man rothen Mutterkornfarbstoff erhielt, stets im Auge behalten muss, dass man höchstens $^3/_4$ des darin wirklich enthaltenen

Farbstoffs gewinnen kann, dass also bei einem Rückschluss von der Menge des Farbstoffs auf die vorhandene Mutterkornquantität abermals ein Faktor in Frage kommt, der eine quantitative Abschätzung auf colorimetrischem Wege als ganz unzuverlässig und im höchsten Grade ungenau erscheinen lassen muss.

### VII. Mutterkorn, künstlich dem Mehl beigemischt, welches zu Brot verbacken wurde[1]).

So leicht der M. K. Farbstoff im Mehl nachzuweisen ist, so schwer ist er im Brot wiederzufinden. Ich stellte verschiedene Versuche nach dieser Richtung hin an, alle mit wenig befriedigendem Resultat.

Mein erster Versuch bestand darin:

Ich nahm

100 g Roggenmehl
20 g Sauerteig
1 g (Normal)-Mutterkorn
100 g Wasser (25° Cels.)
20 g Mehl zum Festmachen des Teiges
1 g Salz

in Summa 242 g.

Diese 242 g wurden zu Teig verarbeitet. Der fertige Teig wog 242 g.

Nach dem Backen wog die Masse:

180 g, davon waren
52 g Rinde
128 g Brosamen.

Von den 128 g Brosamen wurde die Hälfte, also 64 g zur Untersuchung verwendet.

[1]) Die Backversuche wurden unter gütiger Beihülfe des Herrn Bäckermeisters Ad. Hirth in Würzburg, in dessen Bäckerei ausgeführt.

In einem Glaskolben kochte ich die feinzertheilte Masse eine Stunde lang mit absolutem Alkohol, um den gelben Farbstoff, den das Mehl enthält, zu entfernen. Im Roggenmehl beträgt dieser gelbe Farbstoff ziemlich viel. Es wurde erst mit dem Kochen aufgehört, als der abs. Alkohol farblos blieb. (Absoluter Alkohol nimmt bekanntermassen den gelben Farbstoff auf, ohne den rothen des Mutterkorns anzugreifen). Nun kochte ich 2 Stunden lang mit Vogel'schem Alkohol, goss die Flüssigkeit ab, liess sie zum Absitzen stehen, und filtrierte dann vermittels Luftpumpe durch ein gutes Filter. Die Flüssigkeit wurde klar genug, um mit einer Normal-Lösung verglichen zu werden. Doch erhielt ich eine Lösung, die den gelblich braunen Ton meines durch Licht zersetzten Mutterkorns aufwies — nur in geringerem Grade. Es war unmöglich, einen genauen quantitativen Vergleich mit der Normallösung anzustellen. Soweit sich durch subjektive Schätzung bestimmen liess, belief sich der erhaltene Farbstoff ungefähr auf ein Drittel des zu erwartenden.

b) Ich machte einen 2. Backversuch, und zwar nahm ich diesmal 3 g (Normal)-Mutterkorn und backte sie in je 2 Brote aus Roggenmehl und Weizenmehl.

Ich verwendete:

| | |
|---|---|
| Roggenmehl | 100 g |
| Sauerteig | 20 g |
| Mutterkorn | 3 g |
| Wasser (25°) | 80 g |
| Verstaub. Mehl | 10 g |
| Salz | 5 g |
| Im ganzen: | 218 g. |

Der fertige Teig wog 215 g.
Das fertige Brot wog 148 g.
Davon waren Rinde 60 g.
Davon waren Brosamen 88 g.

44 g Brosamen nahm ich zur Untersuchung.

Ich nahm:

| | |
|---|---|
| Weizenmehl | 100 g |
| Hefe | 10 g |
| Mutterkorn | 3 g |
| Wasser (25 °) | 60 g |
| Verstaub. Mehl | 10 g |
| Salz | 5 g |
| zusammen | 188 g. |

Der fertige Teig wog 185 g.
Das gebackene Brot 136 g.
Davon waren Rinde 56 g.
Davon waren Brosamen 80 g.

40 g Brosamen nahm ich zur Untersuchung.

Ad a) Roggenbrot.

In den 44 g Brosamen war ungefähr so viel Farbstoff, dass die Lösung einer solchen aus ½ g Normal-Mutterkorn an Intensität wenigstens für meine subjekt. Schätzung annähernd gleich kam. Der Farbenton war natürlich wieder der oben erwähnte gelblich braune. Um entscheiden zu können, wieviel von dem Farbstoff ich in den 44 g Brosamen zu erwarten hatte, bestimmte ich durch Rechnung die Trockensubstanz der 44 g.

Ich nahm an, dass Roggenbrot 38% Wasser enthielte, und zwar die Rinde 33%, die Brosamen 42% und fand, dass die 44 g Brosamen 25,5 g Trockensubstanz enthielten.

Die Probe enthielt darnach 28% des verwendeten Mutterkorns — i. e. 0,84 g Mutterkorn.

Nach meiner Schätzung betrug der Farbstoffgehalt der Probe nicht mehr als 0,5 g Normalmutterkorn liefern. Es wäre darnach mindestens 1/3 des Farbstoffes verloren gegangen, abgesehen von der Veränderung desselben. Diese Veränderung macht eine genauere quantitative Bestimmung unmöglich, dagegen wurde der qualitative Nachweis sehr glänzend dadurch vervollständigt dass der saure Alkohol abgedampft, der zurückgebliebene Farbstoff in Aether gelöst wurde, worauf durch Zusatz einiger Tropfen der bekannten Natriumbikarbonatlösung die charakteristische Blaufärbung eintrat, obwohl nur der dritte Theil der Gesammtmenge dazu verwendet wurde.

## VIII. Resultate der Untersuchung.

Die Ergebnisse meiner Versuche sollen hier zum Schlusse kurz zusammengefasst werden. Der qualitative Nachweis des Mutterkorns auf colorimetrischem Weg hat sich als sehr brauchbar erwiesen, insbesondere die *Vogel*'sche Methode, das Kochen mit salzsaurem Alkohol. Die Aetherextraktionsmethode nach *Hoffmann* hat den entschiedenen Vortheil, dass sie durch das Natrium-bikarbonat eine äusserst empfindliche Reaktion gibt — kann aber auf Vollständigkeit der Farbstoffextraktion keinen Anspruch machen.

Zum quantitativen Mutterkornnachweis kann keine der Methoden, die auf colorimetrischer Basis beruhen, verwendet werden. Der dritte Abschnitt meiner Arbeit zeigt evident, dass der Farbstoffgehalt verschiedener Mutterkornsorten ein so gewaltig verschiedener ist, dass an ein auch nur annähernd richtiges Resultat nicht

gedacht werden kann. Die leichte Zersetzung des Farbstoffs schon beim Belichten des pulverisierten Mutterkorns, insbesondere aber die rapide Zerstörung des in alkalische Lösung übergeführten dunkel-violetten Farbstoffs ist im 4. Abschnitt hinreichend beleuchtet worden. Es muss also das Mutterkorn als solches, insbesondere aber ein Auszug aus demselben, insbesondere in alkalischer Lösung, stets dunkel aufbewahrt werden. Nicht unwesentlich ist ferner der Einfluss der Milben auf den Farbstoff, ein Umstand, der bis jetzt meines Wissens noch nirgends gwürdigt worden ist. Von dem Verhalten des Farbstoffs, der aus Mehl und Brot gewonnenen wurde, ist das Wichtigste, dass er sich durch das Backen in einen ganz anders nuancierten verwandelt, woraus abermals eine grosse Schwierigkeit für die colorimetrische Bestimmung entsteht. Bezüglich des aus dem Mehl isolierbaren Farbstoffes wurde konstatiert, dass mindestens $^1/_4$ daraus nicht zu eliminieren ist.

Auf alle Fälle wird man in Zukunft bei der Beurtheilung von Mehl oder Brot bezüglich des Mutterkorngehalts grosse Vorsicht obwalten lassen müssen, wenn man aus der extrahierbaren Farbstoffmenge auf den Procentgehalt des Mehls oder Brotes an dieser Verunreinigung ziehen will und man wird überall da, wo es sich um einigermassen genaue quantitative Bestimmungen handelt, zur mikroskopischen Methode seine Zuflucht nehmen müssen.

Zum Schlusse sei es mir vergönnt, Herrn Prof. *Lehmann* für die gütige Ueberlassung des Themas, sowie für die mir bei Bearbeitung desselben zu Theil gewordene Beihilfe meinen ergebensten Dank auszusprechen. Nicht zu vergessen der allzeit ebenso liebenswürdigen, wie bereitwilligen Hilfeleistung des 1. Assistenten des hygienischen Instituts, Herrn Dr. *Lang*, dem ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abstatten zu dürfen mich freue.

# Lebenslauf.

Ich, Burkhard Herrmann, bayerischer Staatsangehörigkeit bin geboren am 21. Oktober 1874 zu Steinfeld, kgl. Bez. Amts Lohr a/M. als Sohn des damaligen Brauereibesitzers Gg. Burkhard Herrmann in Steinfeld. Nach Besuch der Elementarschule daselbst, der Lateinschule und des Gymnasiums am kgl. alten Gymnasium zu Würzburg, erwarb ich mir das Reifezeugnis in Würzburg und bezog im Oktober 1894 die Universität daselbst. Der ärztlichen Staatsprüfung unterzog ich mich in Würzburg und wurde am 1. Dezember 1900 als Arzt approbiert. Vorstehende Dissertation habe ich unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. K. B. Lehmann verfasst.